

(19)  JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10232215 A

(43) Date of publication of application: 02.09.98

(51) Int. Cl.	G01N 27/327	
(21) Application number:	09052388	(71) Applicant: GUNZE LTD
(22) Date of filing:	19.02.97	(72) Inventor: DEGUCHI TETSUSHI KYOHARA AKIO

(54) THIN FILM ELECTRODE AND ITS FORMATION

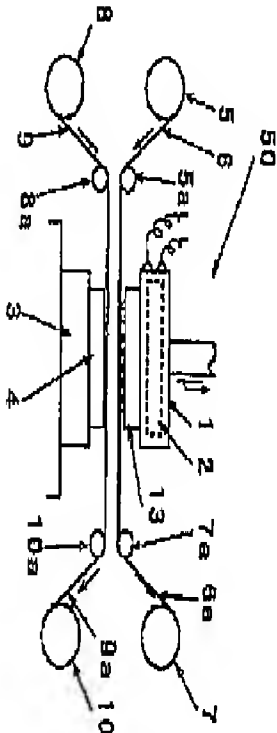
(57) Abstract:

the surface of the film 9.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable manufacturing with stable quality in a simple, reliable, and speedy way by hot-stamping by a letterpress metal mold from transfer foil formed of a thin film conductive substance evaporated onto a base material.

SOLUTION: First, a conductive substance is evaporated onto the surface of a synthetic resin (PET) film to form transfer foil 6. Platinum, gold, silver, or palladium, out of which a stable electrode is easy to form, is used for a conductive substance. A fiberglass-reinforced PET film 9 formed of a matrix such as sheet-shaped polyimide is used for an electricity-insulating substrate. A letterpress metal mold 13 is formed by pressing a negative film on which the shape of an electrode is formed against a metallic plate of brass, etc. Here, an electrode is formed by a hot stamping machine 50. In other words, the film 9 and the transfer foil 6 are placed oppositely to each other, delivered, and stopped temporarily. At this time, a heated upper board 1 is vertically lowered and the metal mold 13 presses the back surface of the transfer foil 6 with a predetermined pressure to complete the transfer of an electrode onto



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特 開 平 10－232215

(43) 公開日 平成10年(1998) 9 月 2 日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
G 0 1 N 27/327

F I
G 0 1 N 27/30 3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9－52388
(22) 出願日 平成 9 年(1997) 2 月19日

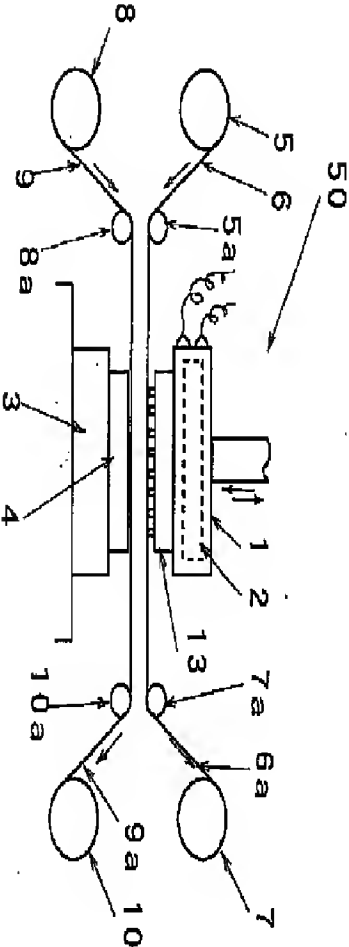
(71) 出願人 000001339
グンゼ株式会社
京都府綾部市青野町膳所 1 番地
(72) 発明者 出口 哲志
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社滋賀研究所内
(72) 発明者 清原 章夫
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社滋賀研究所内

(54) 【発明の名称】 薄膜電極及びその形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電気検知式バイオセンサ等における電極に関し、絶縁性基体に十分な密着性をもって、簡単に、確実にかつ迅速に形成され、しかも目的とする特定成分のみが、正確に測定できる高品質、高性能の電極を提供すること。

【解決手段】 薄膜電極は、基材上に設けた薄膜導電性転写箔を接着層を介して絶縁性基体面に転写形成したものの、その形成方法は、導電性物質が蒸着されてなる転写箔の接着層面を合成樹脂 (PET) フォイルム等の絶縁基体面に対面させ、電極形状が製版されてなる凸版金型でホットスタンピングし、基体面上に転写固着形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箱の表面に接着剤層を設け、絶縁性基体面上に転写形成したことを特徴とする薄膜電極。

【請求項 2】薄膜電極形成方法において、離型剤をコーティングした基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箱の表面に設けた接着剤層を、絶縁性基体面と対面させ、所定の電極形状が製版された加熱可能な凸版金型にてホットスタンプングすることにより、絶縁性基体面上に薄膜導電性物質からなる電極を転写形成することを特徴とする薄膜電極形成方法

【請求項 3】薄膜導電性物質が金、白金、銀またはパラジウムのいずれかである請求項 1 に記載の薄膜電極。

【請求項 4】転写箱の膜厚が 2 0 0 ～ 2 0 0 0 オングストロームの薄膜導電性物質である請求項 1 及び請求項 3 に記載の薄膜電極。

【請求項 5】凸版金型が金属凸版である請求項 2 に記載の薄膜電極形成方法。

【請求項 6】電極が検知部とリード部の組み合わせからなり、特定物質に特異的に反応する酵素定着層で電極の外周全体を包み込んだ状態に形成され、バイオセンサとして用いられる請求項 1、請求項 3 及び請求項 4 に記載の薄膜電極。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は改良された薄膜電極、及びその電極形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】最近では、血液等の生体から特定成分を検出する手段に、バイオセンサ（電気化学酵素センサ）による方法がある。バイオセンサには、これを構成する生体材料に基づいて、酵素センサ、微生物センサ、免疫センサ、組織センサ等があり、これらによる特定成分の検出は電流検知方式がとられている。例えば、酵素センサは、生体触媒下で特定成分に選択的に作用する酵素を感応素子として利用し、その際に生ずる物理化学的変化を電極を介して電流に変換し、これを電圧値として検出することで、直ちにほととの検体中に含まれる特定成分を測定することができる。

【 0 0 0 3 】バイオセンサの性能は、きわめて微量の物理化学的変化にも迅速に応答し、素早く検知することが必要であるが、それはセンサを構成する個々の要素が最高の性能レベルで構成されて初めて達成されるものである。該要素の 1 つに電極がある。この電極の性能は、その電極を構成する材料（導電性物質）自身の導電特性、電極の形成手段、形成された電極の状態（表面性状とか、基体との密着力等）等に左右される。勿論、電極を形成せしめる際に、当初の設計仕様に対して、忠実に形成されるかどうか、生産性の点ではどうか等も十分検討

される必要がある。かかる意味において、種々検討されてきているが、それは次のような電極形成手段の中で知ることができる。

【 0 0 0 4 】電極形成手段の一例として次の方法がある。つまり予めエッチング等によって、電極形状のパターン（画像）を形成して得たマスキング用板を、絶縁基体上に密着して、該版を通して導電性物質を蒸着手段等によって基体面に付着形成する方法（以下方法 A と呼ぶ。）である。

【 0 0 0 5 】第 2 の例として、導電性物質が前記基体面に蒸着手段又はラミネート等によって設けられてなる導電性基板を用いて電極形状のパターンをフォトリソグラフィ方法によって、該基体上に形成せしめる方法（以下方法 B と呼ぶ。）である。

【 0 0 0 6 】第 3 の例として、前記方法 A と B との技術概念を取り入れたような方法として、前記基体上にフォトリジスト（ポジ型）をコーティングし、電極対応のパターンが形成されたマスフィルムを密着して露光・現像を行う。そしてその上から導電性物質を蒸着手段によって蒸発させると、電極対応パターンの部分のみが該基体に蒸着されるので、最後にマススクされていったフォトリジストを剥離除去する方法である。（以下方法 C と呼ぶ。）

【 0 0 0 7 】第 4 の例として前記方法 A ～ C とは本質的に異なるスクリーン印刷方法があげられる。これは導電性物質、例えば導電性カーボンブラックを感光又は感熱性レジスト中に練り込んで作製した導電ペーストを使用し、対応電極パターンを形成したスクリーン版を介して、前記基体上に直接印刷し、最後に露光または加熱によって硬化密着するものである。（以下方法 D と呼ぶ。）

尚電極は、一般に絶縁性基体上に設けられた作用電極と対電極との 2 極からなるが、さらに参照電極を添設した 3 極の場合もある。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記の各電極形成方法においても次のような問題があり、十分に満足されず、さらに改良検討の必要が望まれている。

【 0 0 0 9 】方法 A では、絶縁性基体とマス基板との密着が完全な密着でないために、微少な隙間ができて、その隙間に蒸発導電性物質が浸入して蒸着される。密着不良による回り込みの結果、当初の設計仕様とは異なり、電極幅が広がり、かつシャープさ（エッジに乱れがなく、直線性が良い）に欠ける状態で形成されやすい。このような電極では短絡の危険性とか、抵抗のパラッキにもなり、結局バイオセンサとして十分満足できる電極を形成することができない。また、絶縁性基体と導電性物質との密着力が必ずしも十分ではなく、使用耐久性に十分満足されないうとか、形成がバッチ的で、その都度マス基板を密着させねばならず、生産性の点でも満足できる

ものではない。

【0010】方法Bでは、まず導電性物質をエッチングする際に、サイドエッチングが起こりやすく、その結果、当初の設計仕様よりも細かい電極が形成されることになる。電極がより細かいと、特に密着力が弱くなる場合が多い。また導電性物質として極めて優れる金、白金等の貴金属が使用された導電性基板では、エッチングの為の腐食液として、通常の硝酸とか、塩化鉄溶液は使用できないので、結局導電性物質として銅、亜鉛等のものに限られる。銅、亜鉛は表面が酸化されやすく、その結果、長期間の使用に対する抵抗の安定性が確保できなくなる。更に金、白金に比較して酸素過電圧が小さいことも欠点である。形成手段そのものが、フォトリジストのコーテイング→露光・現像→エッチング→レジストの剥離と洗浄という工程を要するので、極めて複雑で迅速に電極形成できない。

【0011】方法Cでは、方法Aの欠点である密着不良による回り込みとバッチ的でないという点では、有効ではあるが、絶縁性基体との密着力とについては、方法Aと差はなく、また方法Bで行うフォトリジストのコーテイング→露光・現像を予め基体上で行っておく必要があるので、蒸着後のマスエッチングされたレジストの剥離除去も含め、形成方法そのものも好ましいものではない。

【0012】方法Dでは、前記方法A～Cとは異なり、電極層をより厚盛りで、しかも絶縁基板上に直接かつ連続的に形成できるという点では有効である。しかし、まず電極形成導電性物質が導電ペーストであることで、これ自身の抵抗が蒸着手段による導電性物質よりも極めて大きいので、電流の流れが悪い。つまり電気的感度が悪いので、微少の電位変化をキヤッチするのに限界がある。従って、この欠点を補うために検体サンプル量を多くしたり、基体上に形成される電極の面積を大きくしたりする等の対策をとることとなる。しかしながら、これらの対策はより少量の検体サンプルで、より迅速に特定成分を測定できること、そしてよりコンパクトなバイオセンサの製作という点で不利であり、望ましいものではない。

【0013】一般に硬化性樹脂をマトリックスとするカーボンブラックは、混合分散性そのものが十分でなく、また十分混合分散されていたとしても、その分散状態に経時的変化があるという欠点がある。これは抵抗のバラツキと、その経時変化につながる。つまり均一で安定した抵抗値が得られない結果になる。

【0014】更に、形成される電極の表面が不均一で必要以上の粗面になりやすい。極めて微細で均一な粗面はむしろ好ましい方向に作用するが、必要以上の粗面かつ不均一であると、検体サンプル中の特定成分以外の成分が電極表面に吸着されやすいという欠点がある。スクリーン印刷という印刷手段で、かつ高粘度導電ペーストをインキとする場合には、どうしても電極表面は必要以

上の粗面でかつ不均一になり易いということは避けられない問題である。

【0015】本発明は前記する従来技術の問題点を解決し、より改良されたバイオセンサを効率的に製造するために特に電極の形成方法について鋭意検討し、見いだしたものである。それは次のような解決手段によるものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明による薄膜電極は、基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箱の表面に接着剤層を設け、絶縁性基体面上に、転写形成されたことを特徴とし、薄膜導電性物質が金、白金、銀、又はパラジウムの何れかであることを特徴とし、転写箱の膜厚が200～2000オングストロームであることを特徴とする。

【0017】薄膜電極形成方法は、離型剤をコーティングした基材上に薄膜形成手段により形成された薄膜導電性物質からなる転写箱の表面に設けた接着剤層を、絶縁性基体面と対面させ、所定の電極形状が製版された加熱可能な凸版金型にてホットスタンプングすることにより、絶縁性基体面上に薄膜導電性物質からなる電極を転写形成することを特徴とし、凸版金型が金属凸版であることを特徴とする。

【0018】更に本発明の薄膜電極は、電極が少なくとも検知部とリード部の組み合わせからなり、特定物質に特異的に反応する酵素定着層で電極の外周全体を包み込んだ状態に形成され、バイオセンサとして用いられることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明において形成される薄膜電極は、特にバイオセンサ用のものとして用いられるのであるが、この電極によるバイオセンサは、前記するようになく、電極を使うバイオセンサのすべてを対象とするものである。また電極についても前記するように、多くの場合2極によるが、バイオセンサでは参照電極を添設した3極の場合もあるので、その極数には制限はない。薄膜電極は、バイオセンサに限らず、各種装置のセンサ、電極等として用いられることに何ら制限はない。

【0020】尚、バイオセンサにおける電極の作用は次の通りである。例えば2極酵素センサによる場合、特定成分として血液中のグルコースを測定するには、作用電極と対電極の組み合わせからなるセンサの薄膜電極先端部分をグルコースオキシターゼ担持体（生体触媒として作用）で外周全体を包み込んだ状態に被覆する。グルコースオキシターゼ担持体に血液が接すると、グルコースのみが選択的にすばやく酸化されてグルコン酸と共に過酸化水素が生成する。この過酸化水素は濃度拡散して電極表面に到達する。一方、対電極には、一定のバイアス電圧を印可して作用電極に電流がスムーズに流れる状態

にしておかれる。このような電位状態にある電極表面に過酸化水素が接すると、作用電極では酸化が起こり、対電極では還元され水を生成して、反応電流を生じる。反応電流は過酸化水素濃度、つまりグルコース濃度に比例するので、これを電気信号検知デバイスを介して、出力電圧に変えて計測するものである。ここで前記対電極に一定のバイアス電圧を印可する場合は、電極が同材質による場合で、イオン化傾向の異なる２種の導電性物質（例えば白金と銀）によって形成される電極の場合には、あえてバイアス電圧を印可する必要はない。

【 0 0 2 1 】次に転写箔について説明する。転写箔は、合成樹脂（PET）フィルム（厚さは25μm程度）等の上にシリコーン等の離型剤がコーティングされた基材を用いて、この表面に導電性物質を所定厚さで蒸着法によって、全面に均一に蒸着し、その蒸着面上に後述する電気絶縁性基体と加熱・加圧で強固に接合する接合剤をコーティングしたものである。ここで導電性物質は、蒸着法、つまり真空蒸着、スパッタリング、イオンプラズマリング等の一般に知られている物理的方法による薄膜形成手段が利用できて、その薄膜は電気抵抗が小さく（例えば表面抵抗値が1Ω/□以下）、すばやく電流を通すものであれば使用可能であり特に特定はされない。例えばアルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、クロム、ルビジウム、パラジウム、白金、金等の金属単体、インジウム錫酸化物（ITO）、二酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム等の金属化合物が例示できる。中でも前記転写箔の製造が容易で、かつ表面酸化を受けずにより安定した電極が容易に形成できるものとして白金、金、銀又はパラジウムのいずれかによる導電性物質が好ましい。

【 0 0 2 2 】蒸着の膜厚は、厚すぎても薄すぎても好ましくはなく、おおよそ200～2000オングストローム程度、好ましくは500～1000オングストロームであるのが良い。これは必要以上に厚くなると、金属製凸版によるホットスタンピングにおいて転写切れが悪くなる。その結果、絶縁性基体上に形成される電極のエッジ（直線部分）が、乱れた鋸歯のような状態で再現される。これは安定した性能で再現するという点から好ましいものではないことになる。一方逆に薄すぎると、所定の抵抗値を有する電極が形成されないとか、あるいは基体から電極が剥離したり、断線する危険性があるということに起因するものである。

【 0 0 2 3 】尚、導電性物質を箔状にする方法はロール等で圧延して作製することもできる。しかし、これによる電極では、前記する電極表面での酸化反応がより迅速に行われず好ましいものではない。これはあまりにも電極表面が平滑であるために、被酸化物との接触効率が悪いいためと考えられる。これに対して、本発明における蒸着法による箔では、より迅速に確実に行われる。これは該法による箔の表面が適当な微細粗面を有し、しかも全体に均一であることから、形成される電極表面の面積が

大きく、それだけに被酸化物との接触面積が大きくなっているためと考えられる。ここでも特に蒸着法による導電転写箔は、他法にない特長的作用をもたらすことができる。

【 0 0 2 4 】電極を形成せしめる電気絶縁性基体については、バイオセレンサとしての使用に対して、必要な特性（例えば、耐薬品性、耐熱性、耐屈曲性、寸法安定性等）を有していれば、特に種類（素材、形状）は問わない。例えば、一般にはシート状（約0.1～1mmの厚さ）のポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルエーテル、ポリカーボネイト、ポリフエニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアラミド、フエノール樹脂、又はエポキシ樹脂をマトリックスとするガラス繊維強化のプリント回路用基板等の合成樹脂系である。そして、板状の各種セラミックスに代表される絶縁性無機物である場合等を挙げることもができる。更にこれらの中でいずれを選択するかは、取り扱い、加工の容易さも考慮して決めるのが良い。

【 0 0 2 5 】前記凸版金型については、例えば一般に知られているホットスタンピング用の感光性樹脂凸版材か又は鉄板、亜鉛板、真鍮板等の金属板を使用することによって、製版という手段によって得ることができると。該樹脂凸版材の場合には、前記絶縁性基体上に形成したい電極（種類、形状、大きさ）に対応する電極形状が形成されているネガフィルムを感光面に密着し、露光（紫外線）一現像一後処理（洗浄、乾燥、後露光）という製版方法によって得る。一方該金属板の場合には、まずフォトレジストを薄くコーティングして、乾燥し、その感光面に、前記ネガフィルムを密着し、同様に露光（紫外線）一現像一後処理（洗浄と硬化レジストの剥離除去）する事によって得られる。これら凸版の中でも金属板による凸版が好ましい。これは絶縁性基体上に形成される電極が、より正確に、確実に、シャープに再現されることによる。

【 0 0 2 6 】尚、現像又はエッチングによって得られる凸版金型の深さ（レリーフ深度と云う）は、一般には0.5～1.5mm程度である。これはあまりに浅いとホットスタンピング時に底付きによる不必要部分の転写の危険性があり、逆にあまりにも深いと、特に微細な電極の形成において、凸版レリーフがホットスタンピング時に倒壊する危険性があることに起因するものである。

【 0 0 2 7 】次に、凸版金型によるホットスタンピングについて説明する。まずここで云うホットスタンピングは無地の転写箔を使って、絶縁性基体上に、凸版金型にて、加熱・加圧下で一定時間押止めする。すると該凸版の電極形状に相対する蒸着導電性物質が、転写箔の離形層から忠実に剥離し、転写し接合固定されるものである。従って既に形状の作られている転写箔を、単にシリコン等々のロールで加熱圧着して基体上に転写するホ

ットスタンピングとは異なるものである。これは既につくられた形状の転写方式では、予め無地の転写箱に形状を形成せしめる必要があるが、その形成に複雑な工程が必要であることと、形成過程とホットスタンピング過程で取り扱いに十分なる注意が必要であること、更には基体と転写箱との密着が十分な強度で接着されず、剥離の危険性が高いという理由によるものである。

【0028】次に実際にホットスタンピングを行うことについて、図面を参照しながら説明する。一般には、平板式連続ホットスタンピング機（要部概略を図1に示す）を使って連続生産する。同機50は水平に対峙して配置された下盤3（固定）と加熱手段を埋設した上下動する上盤1とを中心にして、更に進行方向（→表示）に対して、下盤3の前後には前記絶縁性基体としての合成樹脂フィルム9（ロール状）の送り出し用、巻き取り用の各ロール8、10を、そして上盤1の前後には、前記導電性物質の蒸着された転写箱6（ロール状）の送り出し用、巻き取り用の各ロール5、7を各々に添設せしめて構成されている。そして、同機50の上盤1の中央部分には、前記金属製凸版13の固定手段を、同凸版金型13を受ける受け台4が下盤3中央部分に設けられる。凸版金型13は上盤1に埋設された加熱手段2によって、間接的に所定温度に加熱される。ここでの加熱温度は、主として、転写箱から切り離される電極形状の導電性物質面上に設けられている接着剤と該合成樹脂フィルムとの接着温度をもって決められるものである。ただし、該合成樹脂フィルムと前記転写箱基材自身が使用中に収縮等を起こす温度であってはならない。かかる温度は予備実験で容易に知ることができる。

【0029】かくして整備された前記ホットスタンピング機50を使って、次のようにホットスタンピングすると、絶縁性基体としての合成樹脂フィルム9上に、所望する電極が直ちに再現（形成）される。受け台4に接しながら、ロール8から送り出された合成樹脂フィルム9が、一時的に停止すると同時に、転写箱6が合成樹脂フィルム9と対面するように上方から送り出されて一時的に停止する。この時、転写箱6の蒸着導電性物質の表面に持つ接着面が、合成樹脂フィルム9と対面する状態にあり、反対側の基材6aの裏面は凸版金型13の凸版面に接するような状態で送り出され、かつ対面は接せずには僅少な隙間をもって送り出される。両者が一時停止したら、加熱された上盤1が垂直降下する。すると上盤1の中央に設けられた電極形状を有する凸版金型13が所定の圧力で基材6aの裏面を押すので、合成樹脂フィルム9面に転写されて終了する。この転写終了に至る時間（加圧時間）は一般には数秒以内の短時間であるので、実質的に連続的に生産されることになる。ここで凸版金型13は、多数の電極形状が製版されているものであれば、一度に多数の電極を形成することができるので有効である。より詳細には、後述する実施例によって説明す

る。

【0030】尚、前記ホットスタンピングの手段は、平盤式に限らず、他に例えば回転式、つまり加熱手段を埋設する円筒状凸版と、これの受けロールとによって回転しながら連続転写し、電極を形成せしめることもできるので、該手段については特定されない。

【0031】どのような条件（極数、形状、大きさ、配列等）で電極を形成するかについては、バイオセンサ等の種類、測定手段等によって異なるので、一義的に決められない。予備の実験によって決めるのが望ましい。

【0032】本発明により得られる薄膜電極は、前記バイオセンサとして機能するように、組み込んで使用されるが、それに機能させる方法については、一般に行われる方法による。例えばバイオセンサとしてグルコースを測定する酵素センサの電極として組み込む場合には、次の通りである。グルコースの酸化還元反応を促進させる生体触媒としてのグルコースオキシターゼを何らかの方法で固定化する。この固定化の方法には、一般に単に透過孔を持つ基体等に付着せしめる物理的方法とか、ゲル等に吸着せしめる物理化学的方法とか、架橋結合、共有結合、又はイオン結合させて固定化する化学的方法、又は該化学的方法と包括法との組み合わせ等があり、この中から適宜選ばれる。固定化されたグルコースオキシターゼは電極表面に直接、又はグルコースのみを透過する膜を介して間接的に担持される。グルコースオキシターゼが担持された電極は、バイオセンサの先端部にあって、ここにグルコースを含む検体が注入されるように装置化される。この時対電極の端子には必要に応じて、バイアス電圧印加のための電源回路が、一方作用電極には、酸化又は還元によって発生した電流を電圧に変えて、グルコース量を測定する回路（信号検知デバイス→出力電気信号）が各々添設され、全体が構成されることになる。

【0033】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に詳述する。

【0034】（実施例1）実施例に使用した転写箱、電気絶縁性基体及び金属凸版は次のようにして得られたものである。

【0035】（1）転写箱

脱脂洗浄後、コロナ放電処理した25μmのPETフィルムに離型用シリコーンをコーティングし、その上に白金を真空蒸着によって500オングストローム蒸着し、更に該蒸着面にアクリル系の接着剤をコーティングし、ロール状にしたもの。尚、脱脂洗浄、コロナ放電は離型シリコーンとの接着をより強くするためであるが、これは必ずしも必要ではない。

【0036】（2）電気絶縁性基体

面を脱脂洗浄後、コロナ放電処理した100μmのロール状PETフィルム。

【0037】(3) 金属凸版厚さ 3 mm の真鍮板を使って、2 極の場合の対応電極形状を写真製版法によって、リリーフ深度 1 mm で製版した。これを図 2 で示す。真鍮製凸版金型 13 には作用電極 16、対電極 14 の電極形状がレイアウトされており、該電極形状が等ピッチで 4 組横設されている。ここで作用電極 16 は、0.9 mm 角の正方形からなる先端部分で、幅 0.3 mm のリリーフ線 17 に接続している。一方対電極 14 は、幅 1 mm のコ字型先端部分であり、幅 0.3 mm のリリーフ線 15 に接続している。そして該コ字型先端部分と正方形先端部分との噛み合わせた隙間は 1 mm の間隔を持って絶縁されている。

【0038】次に図 1 に示す平盤式連続ホットスタンピング機 50 を準備した。同機 50 は、前記したように垂直上下動するヒータ 2 を埋設した上盤 1 と、受け台 4 を持つ固定の下盤 3 を中心に、上盤 1 側には前記転写箱 6 の送り出しローラ 5 と、転写後の使用済み転写箱を有する基材 6a を巻き取る巻き取りローラ 7 とが、ガイドローラ 5a, 7a と共に配設されている。一方、下盤 3 側には前記電気絶縁性基体としての合成樹脂フィルム 9 の送り出しローラ 8 と電極形成済みの基体 9a を巻取る巻き取りローラ 10 とがガイドローラ 8a, 10a と共に配設されている。尚、上盤 1 の上下速度、温度、加圧力、加圧停止時間（転写時間）、各ローラの速度はすべて自動制御手段により調節制御されている。

【0039】ホットスタンピングは、次の条件によって行った。上盤 1 の中心に図 2 で示す真鍮製凸版金型 13 を機械的に密着セットし、該凸版金型 13 が 140℃ に加熱調整されるようにヒータ 2 をコントロールした。そして前記転写箱 6 を送り出しローラ 5 に装填し、図 1 のごとく引き出し、ガイドローラ 5a を通って、該凸版金型 13 面に接しつつ、ガイドローラ 7a から巻き取りローラ 7 に巻き取りつつ、転写するようにした。一方、PET フィルム 9 は送り出しローラ 8 に装填し、図 1 のごとく送り出し、ガイドローラ 8a を経て、受け台 4 に接しつつ、ガイドローラ 10a を通って、ローラ 10 に巻き取られるようにした。そして加圧力 5 kg/cm²、転写時間 0.3 秒に設定して、スタンピングを開始し、転写箱 6 を 20 m 送った時点で停止した。

【0040】PET フィルム 9 上に形成された電極は、外観上何ら問題はなく転写されており、更にごの中から抜き取りで 50 個切り出して、次のテストを行いバイオセンサの電極としての性能を確認した。まず、転写された電極の大きさを拡大して測定した。対電極におけるコ字型先端部分の幅は 0.94~0.97 mm、そのリリーフ線の幅は 0.26~0.29 mm であり、一方作用電極の正方形先端部分は 0.86~0.89 mm 角、そのリリーフ線幅は、0.27~0.29 mm、そして該コ字型先端部分と該正方形先端部分との隙間は 1.04~1.1 mm であった。これは真鍮製凸版金型 13 の電極

形状に対して、おおよそ 1 対 1 で再現されたことを示す。

【0041】次に、セロテープによる剥離テストを 3 回繰り返ししたが、いずれも剥離はしなかった。これによってバイオセンサの電極として十分な接着強度を有していることが判断した。

【0042】導通テストについては、抵抗測定用テストターを使ってチェックした。各々の電極の両端にテストターの先端を圧接してメーターに表示される抵抗値を目測すると、すべての電極について 190~200 Ω の範囲にあり、これはバラツキもない安定した電気特性を有していることが判る。

【0043】更に、前記電極の中から 5 枚を抜き取って、これによるグルコースの測定を行い、酵素センサの性能を確認した。その測定は次のようにして行った。まず、各電極において、その先端部分（四角形状）とリリーフ線端子部分とを残し、他のすべてをアクリル系樹脂にて被覆した。（被覆層 23）

【0044】一方、生体触媒としてグルコースオキシターゼを用い、これを下記のような架橋法と呼ばれる 1 つの処方によって固定化を行い、前記電極先端部分の表面に厚さ約 20 μm で固着し、酵素定着層 25 を設けた。まず、PH 7.0 に調整したリン酸塩緩衝液に 15 重量% となるように牛血漿アルブミンを溶解し、この溶解液の 5 ml を採取し、これにグルコースオキシターゼ 0.5 g を溶解した。（以下 A 液と呼ぶ。）そして A 液に該電極先端部分の全体を浸漬し、約 1.5 分間乾燥してから、次に 25 重量% のグルタルアルデヒド水溶液に浸漬し、同様に約 1.5 分間乾燥した。これを所定の厚さ 20 μm の酵素膜厚になるまで繰り返し続けた。最後に PH 7.0 のリン酸塩緩衝液にて電極先端部分の全体を洗浄して終了した。

【0045】前記各処理によって得られた電極の構成の全体を図面で示すと図 3、図 4 の通りである。図 3 は、バイオセンサ 51 の電極の構成を平面図で示している。つまり 18 は合成樹脂（PET）フィルムであり、被覆層 23 はバイオセンサの 1 組の電極の検知電極部 24 である作用電極 21 と対電極 19、及びリリーフ部のリリーフ線 20、22 の端子部分とを残して、アクリル系樹脂で絶縁コーティングするものである。そして作用電極 21 と参照電極 19 とは外周全体を包み込むように被覆されている。図 4 にバイオセンサ 51 の A-A 断面を示す。対電極 19、作用電極 21 の外周は全体に酵素定着層 25 により被覆されている。

【0046】次に前記図 3 に示すバイオセンサ 51 をグルコース測定用センサとして、対電極 19 の端子にバイアス電圧を印可するための電源をつなぎ、そして作用電極 21 の端子にはオペレーショングランドを使った増幅回路とその回路によって増幅変換された電圧を読むサー

レコーダーを直列につないだ測定回路を作製した。

【0047】前記測定回路を使って、この電源から0.4Vのバイアス電圧を対電極19に印加しつつ検知電極部24に、次の測定用サンプルを滴下し、X-Tレコーダーにより電圧を測定した。その測定用サンプルは100mg/dlの既知濃度のグルコースを含有するPH7.0のリソ酸塩緩衝液である。その結果、電圧は徐々に上昇し、1分経過した時点で電圧は一定になった。(グルコースの酸化還元の完全な終了を示す。)この時X-Tレコーダーの電圧は5枚の電極サンプルについて、98〜101mVの範囲にあった。これは本実施施例によって得られたすべての電極が安定した品質と性能を有していることを示している。

【0048】

【発明の効果】本発明は、前記の通り構成されているので、次のような効果を奏するものである。まず設計通りの電極パターンが電気絶縁性基体上に、十分な接着強度をもって、忠実に再現されるので、常に安定した品質と性能を有するバイオセンサを製作することができる。

【0049】検体中の特定成分のみが、効率よく、迅速に測定できる。これは、例えば、スクリーン印刷法とは異なり、適度の均一な粗面を有していることにも原因があると考えられる。

【0050】電極作製手段が簡単、確実、迅速であることにより、常に安定した品質で効率よく生産することができる等が挙げられる。

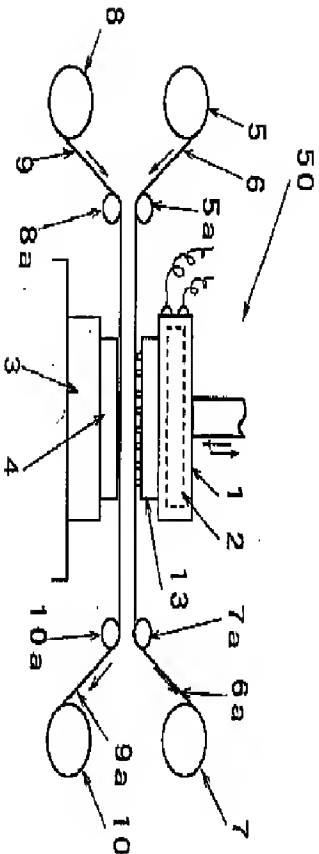
【図面の簡単な説明】

【図1】平盤式連続ホットスタンピング機の要部概略を示す説明図である。

【図2】電極形状が製版された真鍮製凸版金型の平面図である。

【図3】バイオセンサとして構成された電極の全体の平面図である。

【図1】

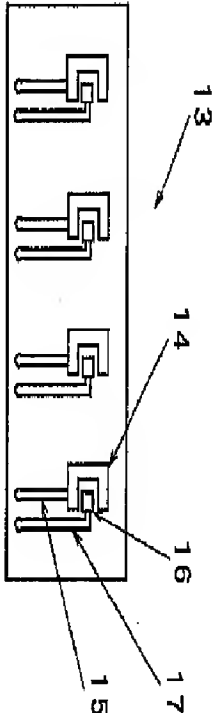


【図4】バイオセンサとして構成された電極の断面図である。

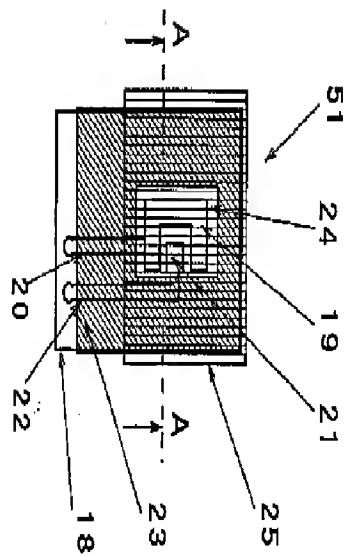
【符号の説明】

- | | |
|-----|---------------|
| 1 | 上盤 |
| 2 | ヒーター |
| 3 | 下盤 |
| 4 | 受け台 |
| 5 | 送り出しロール |
| 5a | ガイドロール |
| 6 | 転写箱 |
| 6a | 基材 |
| 7 | 巻き取りロール |
| 7a | ガイドロール |
| 8 | 送り出しロール |
| 9 | PETフィルム |
| 9a | 電極形成済みPETフィルム |
| 10 | 巻き取りロール |
| 10a | ガイドロール |
| 13 | 真鍮製凸版金型 |
| 14 | 対電極 |
| 15 | リード線 |
| 16 | 作用電極 |
| 17 | リード線 |
| 18 | PETフィルム |
| 19 | 対電極 |
| 20 | リード線 |
| 21 | 作用電極 |
| 22 | リード線 |
| 23 | 被覆層 |
| 24 | 検知電極部 |
| 25 | 酵素定着層 |
| 50 | ホットスタンピング機 |
| 51 | バイオセンサ |

【図2】



【図 3】



【図 4】

